

**Superconducting ceramic material and process for its production**

Patent Number: DE3803680

Publication date: 1989-08-10

Inventor(s): BLUMENROEDER STEPHAN DIPL PHYS (DE); ZIRNGIEBL EBERHARD DR RER NAT (DE); SCHMIDT HELMUT (DE)

Applicant(s):: BLUMENROEDER STEPHAN (DE)

Requested  
Patent: ☐ DE3803680Application  
Number: DE19883803680 19880206Priority Number  
(s): DE19883803680 19880206IPC  
Classification: C04B35/00 ; C04B35/50 ; H01L39/12

EC Classification: H01L39/12C2, H01L39/24J, C04B35/45D2

Equivalents:

---

**Abstract**

---

Doping of ceramic materials of the general formula  $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (M = equivalent rare earth metal; x = from 0 to 0.5) with transition metal oxides gives superconducting materials with improved microstructure. A process for producing the ceramic material is indicated. The superconducting material is used in the generation of high magnetic fields and as conductor for the loss-free transport of high currents.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3803680 A1

21 Aktenzeichen: P 38 03 680.0  
22 Anmeldetag: 6. 2. 88  
43 Offenlegungstag: 10. 8. 89

51 Int. Cl. 4:  
C 04 B 35/50  
C 04 B 35/00  
H 01 L 39/12  
// G 01 R 33/035

Behördenamt

DE 3803680 A1

71 Anmelder:

Blumenröder, Stephan, 5060 Bergisch Gladbach, DE

72 Erfinder:

Blumenröder, Stephan, Dipl.-Phys., 5060 Bergisch Gladbach, DE; Zirngiebl, Eberhard, Dr.rer.nat.; Schmidt, Helmut, Dipl.-Min., 5000 Köln, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Supraleitendes keramisches Material und Verfahren zu seiner Herstellung

Durch Dotierung keramischer Materialien der allgemeinen Formel



(M = gleichwertiges Seltenerdmetall;  $x = 0$  bis 0,5) mit Übergangsmetalloxiden werden supraleitende Materialien mit verbessertem Mikrogefüge erhalten. Ein Verfahren zur Herstellung des keramischen Materials wird angegeben. Das supraleitende Material findet Verwendung zur Erzeugung hoher Magnetfelder und als Leiter für den verlustfreien Transport hoher Ströme.

contain the same microparticles.

112: 47087e Superconducting ceramics, their preparation, and their use. Blumenroeder, Stephan; Zirngiebl, Eberhard; Schmidt, Helmut Ger. Offen. DE 3,803,680 (Cl. C04B35/50), 10 Aug 1989, Appl. 06 Feb 1988; 7 pp. The title materials, which are described by the general formula  $M\text{B}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $M = \geq 1$  trivalent rare earth metal;  $x = 0-0.5$ ), are doped with  $\geq 1$  oxides of 3d transition metals. Their prepn. entails: (a) prepg. a mixt. of  $\text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ , and  $\text{CuO}$  and/or of compds. for the desired ceramic; (b) adding the dopant; (c) homogenizing the mixt.; (d) calcining the mixt. for 6-20 h at  $900-1050^\circ$  under air and/or  $\text{O}_2$ ; (e) after allowing the calcined mass to cool, grinding it; and (f) if needed, repeating steps c-e. Use of the materials for generating strong magnetic fields, for energy transmission at high current densities, or as elec. conductors (in the form of films or wires) is indicated.

DE 3803680 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein supraleitendes keramisches Material, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Erzeugung hoher Magnetfelder und als Leiter für den verlustfreien Transport hoher Ströme.

In jüngster Zeit wurden keramische supraleitende Materialien, deren Sprungtemperaturen oberhalb der höchsten bis 1986 bekannten Sprungtemperatur der Verbindung  $\text{Nb}_2\text{Ge}$  mit 23 Kelvin liegen, bekannt. Als erster Vertreter dieser sogenannten Hochtemperatur-supraleiter wurde eine Oxidkeramik der Metalle Lanthan, Barium und Kupfer mit einer Sprungtemperatur von 35 Kelvin gefunden (Bednorz und Müller, z. Phys. 64, 189 (1986)).

Wu et al. berichteten in Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987) über eine Keramik der Zusammensetzung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mit einer Sprungtemperatur von 92 Kelvin.

Damit eröffnen sich für die Anwendung des verlustfreien Stromtransports neue Möglichkeiten, da derart hohe Sprungtemperaturen bereits durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff erreicht werden. Die Substitution der bisher erforderlichen aufwendigen und teuren Kühlung mit flüssigem Helium durch die Kühlung mit flüssigem Stickstoff stellt einen wesentlichen Schritt auf dem Weg zur großtechnischen Einführung der Supraleitung dar.

Von wesentlicher Bedeutung für den technischen Einsatz von Supraleitern sind neben einer möglichst hohen Sprungtemperatur das obere kritische magnetische Feld  $H_{c2}$  und die kritische Stromdichte  $I_c$  Supraleiters.  $H_{c2}$  und  $I_c$  sind Materialparameter, die in starkem Maße vom Mikrogefüge des Hochtemperatur-Supraleiters abhängen. Bei Überschreiten dieser kritischen Werte durch ein von außen angelegtes Magnetfeld beziehungsweise den im Supraleiter fließenden Strom bricht die Supraleitung zusammen. Bei einer technischen Anwendung, die hohe magnetische Feldstärken erfordert, sind jedoch hohe Stromdichten und hohe Feldstärken erwünscht. Durch Optimierung der beiden Parameter können bei herkömmlichen, heliumgekühlten Supraleitern heute magnetische Felder von 20 Tesla und Ströme bis  $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$  erzielt werden.

Für den keramischen Supraleiter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  ( $x=0$  bis 0,5) liegen die kritische Stromdichte und das kritische magnetische Feld bei einer Temperatur von 4,2 Kelvin bei etwa  $1000 \text{ A/cm}^2$  bzw. 10 bis 220 Tesla in Abhängigkeit von der Orientierung der Kristallkörner zum Feld (Apfelstedt et al., KfK-Nachrichten 3, 130 (1987)). Bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff werden erheblich schlechtere Werte gemessen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes supraleitendes keramisches Material bereitzustellen, welches ein für die Hochtemperatur-Supraleitung geeignetes Mikrogefüge aufweist.

Die Stromtragfähigkeit der Keramiken wird durch die Kristallgröße bestimmt; sie ist umso größer, je geringer die Zahl der Korngrenzen je Volumeneinheit ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein supraleitendes keramisches Material der allgemeinen Formel  $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , wobei M eines oder mehrere der dreiwertigen Seltenerdmetalle und  $x$  0 bis 0,5 bedeutet, welches dotiert ist mit einem oder mehreren Oxiden der 3d-Übergangsmetalle. Als "Seltenerdmetalle" kommen die Elemente Yttrium, Lanthan, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, und Ytterbium in Betracht. Die zur Dotierung geeigneten 3d-Übergangsmetalle umfassen die

Elemente Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Zink.

Es wurde überraschend gefunden, daß die in der angegebenen Weise mit Übergangsmetall-Oxiden dotierten keramischen Materialien der Formel  $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  insbesondere bei Dotierung mit einer Oxidmenge unter 0,5 Gew.-%, angegeben als im Oxid enthaltenes Metall, bezogen auf die Menge des im keramischen Material enthaltenen Kupfers, sowohl supraleitend sind als auch eine bemerkenswerte Vergrößerung der Kristallite aufweisen. Die Kristallitvergrößerung führt in Folge der Verringerung der Korngrenzen zu einer Erhöhung der kritischen Stromdichte. Weiter bevorzugt ist die Dotierung mit einer Oxidmenge unter 0,2%, insbesondere im Bereich zwischen 0,01 und 0,2%.

Das erfindungsgemäße keramische Material ist erhältlich durch Reaktion der Oxide  $\text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CuO}$  und des zur Dotierung verwendeten Übergangsmetalloxids und/oder von Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen die genannten Oxide bilden. Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert eine sorgfältige Homogenisierung des Gemischs. Die Feststoffmischung wird bei Temperaturen zwischen  $900^\circ\text{C}$  und  $1050^\circ\text{C}$  während mehrerer Stunden unter Luft- und/oder Sauerstoffzutritt gegläht; die nach Abkühlung erhaltene Masse wird fein zermahlen, gegebenenfalls werden die Schritte des Homogenisierens, Glühens und der anschließenden Zerkleinerung mehrfach wiederholt.

Die Reaktionsbedingungen unterscheiden sich bei Verwendung der einzelnen Seltenerdmetalle je nach dem Tempverhalten der Oxidsysteme. So liegt beispielsweise der Unterschied zwischen Yttrium und den restlichen Seltenerdmetallen im Vorhandensein eines "Temperfensters" der Seltenerden oberhalb von  $900^\circ\text{C}$ . Mit "Temperfenster" ist dabei der Temperaturbereich bezeichnet, innerhalb dessen die Ausgangsmaterialien hinreichend weit reagieren, so daß ein supraleitendes keramisches Material erhalten wird, jedoch andererseits die Proben noch nicht schmelzen bzw. sich zersetzen. Dieses "Fenster" ist z. B. bei Europium weiter als bei Yttrium. Ansätze mit Yttrium schmelzen bei Temperaturen oberhalb von  $1000^\circ\text{C}$  eher als beispielsweise Europiumproben. Die Herstellung der dotierten Keramiken auf Basis von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  erfordert deshalb die Einhaltung eines engeren Temperaturbereichs bei der Reaktion als dies bei Dotierungen von  $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  erforderlich ist. Eine zu niedrige Tempertemperatur, d. h. etwa bei  $920^\circ\text{C}$  führt zu einer Vergrößerung des Übergangsbereichs beim Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand.

Im Sinne einer technischen Anwendung ist eine Dotierung mit Konzentrationen unter 0,5 Gew.-%, angegeben als im Oxid enthaltenes Metall, bezogen auf die Menge des im keramischen Material enthaltenen Kupfers, bevorzugt, da Konzentrationen über 0,5 Gew.-% zu einer Senkung der Sprungtemperatur führen können. Besonders gute Ergebnisse bezüglich der Vergrößerung der Kristallite wurden bei Dotierung im Bereich unter 0,2 Gew.-%, insbesondere im Bereich 0,01 bis 0,2 Gew.-%, erzielt.

Die Vergrößerung der Kristallite wurde anhand einer Untersuchung der Mikrostruktur festgestellt. Hierzu wurde von Proben, die in Form von Tabletten gepreßt wurden, ein Anschliff hergestellt, der in einem Auflichtmikroskop bei 256facher Vergrößerung mit polarisiertem und unpolarisiertem Licht untersucht wurde. Mit dieser Methode können Korngrößen, Korngrenzen, Kornverteilung und Gehalt an Fremdphasen sichtbar

gemacht und nach üblichen Methoden bestimmt werden.

Die erfindungsgemäße Vergrößerung der Kristallite der supraleitenden keramischen Materialien der Formel  $\text{MBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bietet infolge Verringerung der Korngrenzen eine verbesserte Leitfähigkeit und damit eine wesentliche Steigerung der Qualität der bekannten Supraleiter, die in Form dünner Schichten als Grundprodukt für schnelle elektronische Bauelemente gelten. Die dotierten Hochtemperatursupraleiter können aufgrund ihres verbesserten Mikrogefüges vorteilhaft an die Stelle der bekannten Hochtemperatursupraleiter treten und bieten gegenüber der herkömmlichen Supraleitung den Vorteil, daß sie aufgrund ihrer hohen Sprungtemperatur wesentlich einfacher und kostengünstiger mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden können.

Ein weiteres Anwendungsgebiet eröffnet sich für die dotierten Hochtemperatursupraleiter zur Erzeugung starker Magnetfelder, beispielsweise in Kernspintomographen, die nach bisheriger Bauart ebenfalls auf sehr aufwendige, heliumgekühlte supraleitende Spulen angewiesen sind.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele verdeutlicht.

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde ein inniges Gemisch der Verbindungen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{CuO}$  in stöchiometrischen Mengen bezüglich der Formel des gewünschten keramischen Materials  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  im Mörtel hergestellt. Das Gemisch wurde in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel bei  $950^\circ\text{C}$  während einer Zeitdauer von 12 Stunden gegläht und nach Abkühlen in einer Kugelmühle während einer Mahlzeit von einer Stunde zerkleinert. Die zermahlene Masse wird anschließend erneut homogenisiert und bei  $950^\circ\text{C}$  gegläht. Diese Verfahrensschritte werden insgesamt viermal durchgeführt. Anschließend wird das Pulver unter einem Druck von  $8\text{ t/cm}^2$  zu einer Tablette von  $13\text{ mm}$  Durchmesser gepreßt. Die Tablette wird in einem Ofen im Sauerstoffstrom wiederum bei  $950^\circ\text{C}$  während 12 Stunden gegläht und mit einer Kühlrate von  $22^\circ\text{C/h}$  auf Raumtemperatur gebracht.

Zur Analyse der Mikrostruktur wird ein Anschliff der Probe hergestellt. Hierzu wird die Probe mit verschiedenen Schleif- und Poliermitteln (letzte Stufe:  $0,025\text{ }\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Paste) poliert und in einem Auflichtmikroskop mit polarisiertem und unpolarisiertem Licht untersucht. Fig. 1 zeigt das Gefüge eines undotierten  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Supraleiters bei 256facher Vergrößerung.

#### Beispiel 2

Unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen wird eine mit  $0,01\text{ Gew.-%}$  Fe dotierte Probe des Supraleiters  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  hergestellt, die in Fig. 2 dargestellte Mikrostruktur eines Anschliffes der Probe bei 256facher Vergrößerung zeigt eine beträchtliche Vergrößerung der Kristallite. Die durchschnittliche Korngröße der dotierten Probe beträgt etwa das 10 bis 15fache der Korngröße der undotierten Probe.

#### Beispiel 3

Unter den Bedingungen, die in Beispiel 1 genannt sind, wurde eine mit  $0,1\text{ Gew.-%}$  Eisen dotierte Probe hergestellt. Die nach der in Beispiel 1 genannten Metho-

de durchgeführte Untersuchung des Mikrogefüges ist in Fig. 3 dargestellt.

#### Beispiel 4

Die gemäß den vorangehenden Beispielen hergestellte und untersuchte, mit  $0,5\text{ Gew.-%}$  Eisen dotierte Probe zeigt die in Fig. 4 dargestellte Mikrostruktur.

#### Beispiel 5

Für die Dotierung mit  $1\text{ Gew.-%}$  Eisen unter den vorgenannten Bedingungen wurde die Mikrostruktur nach Fig. 5 beobachtet.

#### Beispiel 6

Fig. 6 zeigt die Mikrostruktur einer nach vorgenannten Bedingungen hergestellten Probe, dotiert mit  $0,1\text{ Gew.-%}$  Chrom, welches in Form des Oxids  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zugesetzt wurde.

#### Patentansprüche

1. Supraleitendes keramisches Material der allgemeinen Formel



wobei M eines oder mehrere der dreiwertigen Seltenerdmetalle und  $x$  0 bis 0,5 bedeutet, das dotiert ist mit einem oder mehreren Oxiden der 3d-Übergangsmetalle.

2. Keramisches Material nach Anspruch 1, dotiert mit einer Oxidmenge  $< 0,5\text{ Gew.-%}$ , angegeben als im Oxid enthaltenes Metall, bezogen auf die Menge des im keramischen Material enthaltenen Kupfers.

3. Material nach Anspruch 1 oder 2, dotiert mit einer Oxidmenge  $< 0,2\text{ Gew.-%}$ .

4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dotiert mit einer Oxidmenge zwischen  $0,01$  und  $0,2\text{ Gew.-%}$ .

5. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem M Europium oder Yttrium bedeutet.

6. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dotiert mit Chrom- und/oder Eisenoxid.

7. Verfahren zur Herstellung eines supraleitenden keramischen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6, das folgende Stufen umfaßt:

a) Herstellung eines innigen stöchiometrischen Gemischs der Oxide  $\text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  und  $\text{CuO}$  und/oder von Verbindungen, die unter den Bedingungen der Stufe d) die genannten Oxide bilden

b) Zugabe der Dotiermenge des Übergangsmetalloxids,

c) sorgfältige Homogenisierung des Gemischs,

d) Glühen unter Luft- und/oder Sauerstoffzutritt, während 6–20 Stunden bei Temperaturen zwischen  $900^\circ\text{C}$  und  $1050^\circ\text{C}$ ,

e) Zermahlen der nach Abkühlen erhaltenen Masse,

f) gegebenenfalls mehrfache Wiederholung der Schritte c) bis e).

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Glühen in Stufe d) bei Temperaturen zwischen  $920$  und  $980^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem das Glühen in Stufe d) bei einer Temperatur von 950°C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, bei dem das Glühen in Stufe d) während 8 bis 14 Stunden durchgeführt wird. 5
11. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das erhaltene pulverförmige keramische Material gegebenenfalls unter Zusatz eines Bindemittels zu einer festen Form gepreßt und unter Sauerstoffzutritt 10 geglüht wird.
12. Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder Verfahrensprodukte nach einem der Ansprüche 7 bis 11 zur Erzeugung hoher Magnetfelder. 15
13. Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder des Verfahrensprodukts nach einem der Ansprüche 7 bis 11 zum Energietransport mit hohen Stromdichten.
4. Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 oder des Verfahrensprodukts nach einem der Ansprüche 7 bis 11 als Leiter in Form dünner Schichten oder Drähte. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

3803680

1/3

Nummer: 38 03 680  
Int. Cl.<sup>4</sup>: C 04 B 35/50  
Anmeldetag: 6. Februar 1988  
Offenlegungstag: 10. August 1989

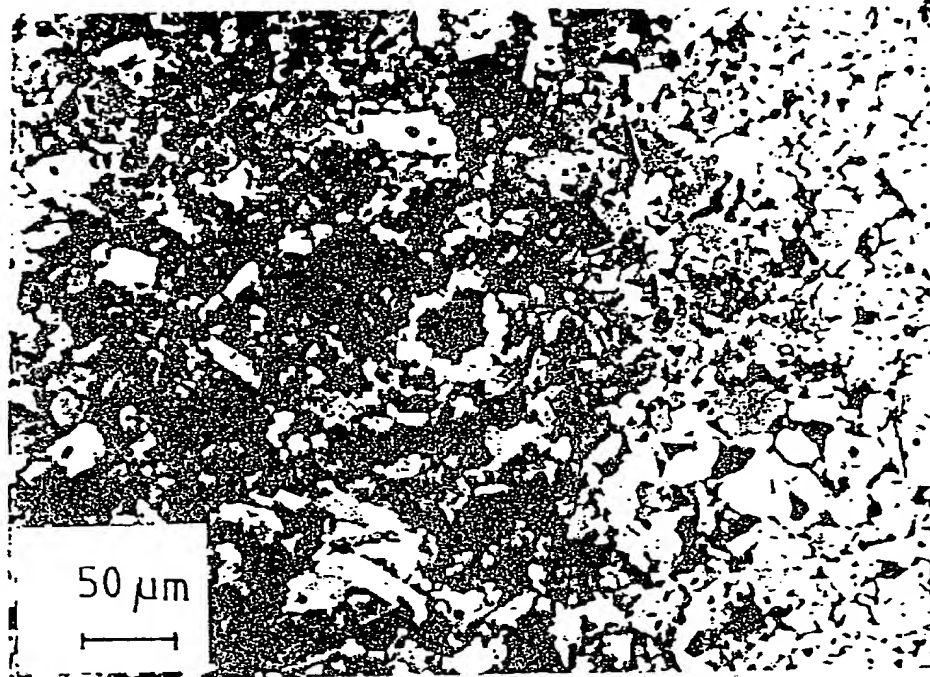


Fig. 1: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, undotiert, Vergrößerung 256x

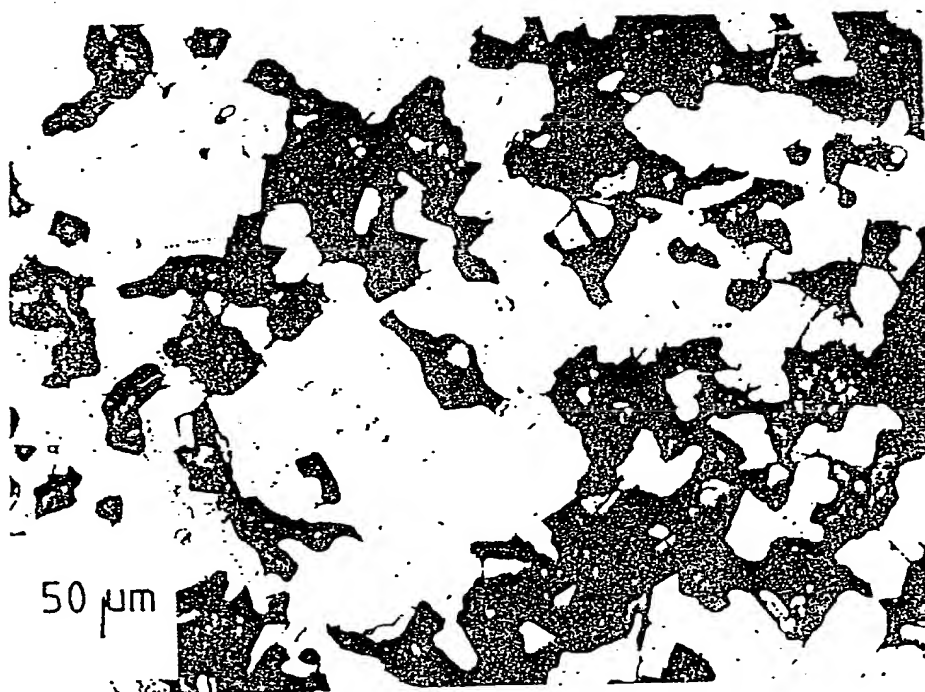


Fig. 2: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, dotiert mit 0.01 Gew.-% Eisen  
Vergrößerung 256x



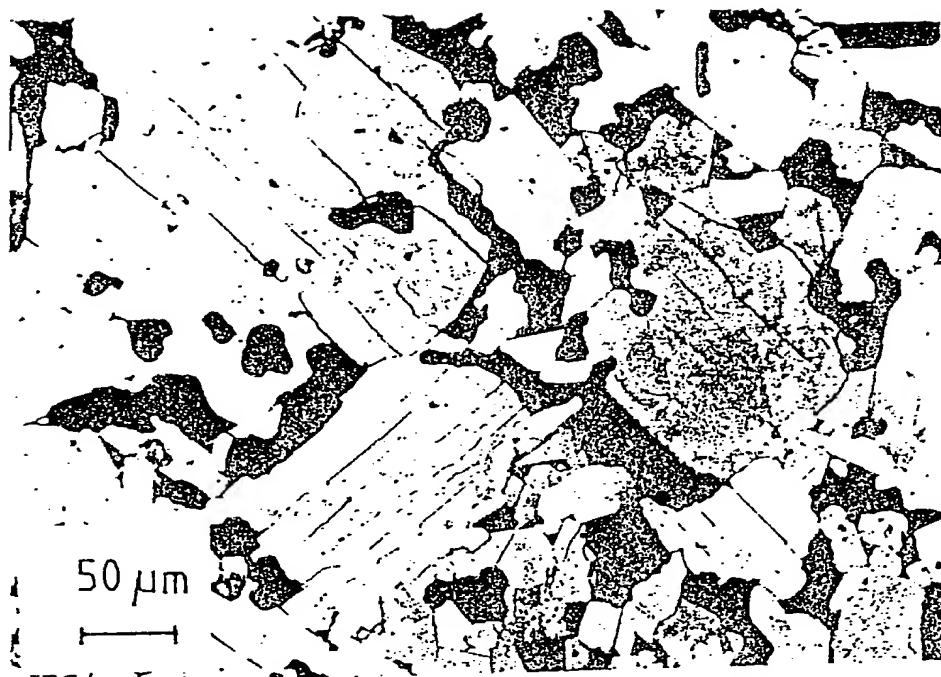


Fig. 3 .: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, dotiert mit 0.1 Gew.-% Eisen  
Vergrößerung 256x

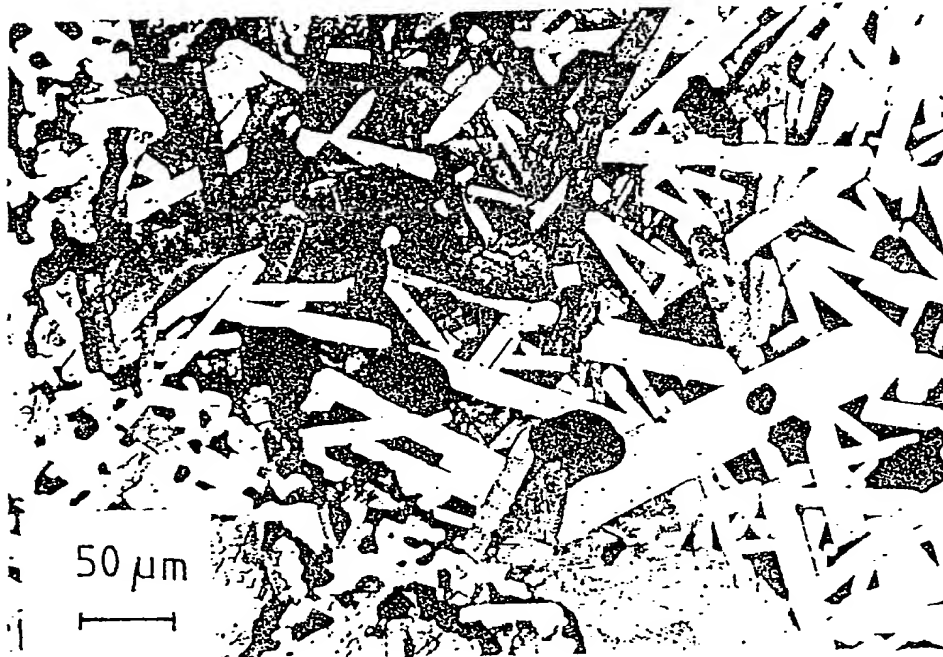


Fig. 4 . YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, dotiert mit 0.5 Gew.-% Eisen  
Vergrößerung 256x

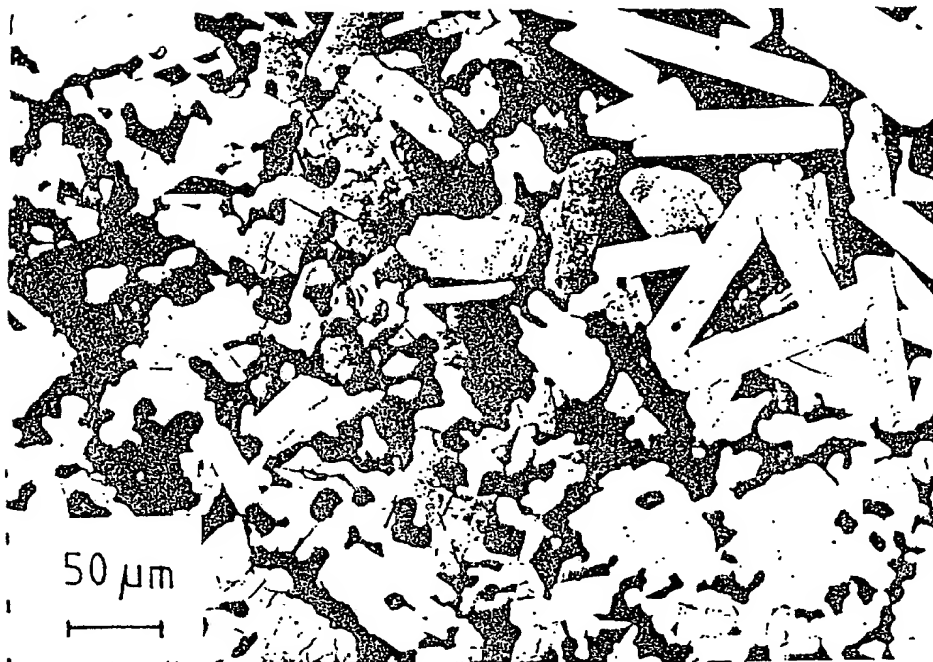


Fig. 5 : YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, dotiert mit 1 Gew.-% Eisen  
Vergrößerung 256x



Fig. 6: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, dotiert mit 0.1 Gew.-% Chrom  
Vergrößerung 256x